

**2/5/1**

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2006 The Thomson Corporation. All rts. reserv.

0001306696

WPI ACC NO: 1977-45278Y/

**(6)-Oxo anthra-(1,9-c,d)-pyrazole derivs. - as useful photoinitiators in polymerisable printing plate coatings**

Patent Assignee: HOECHST AG (FARH)

Inventor: FRASS W

**Patent Family (10 patents, 8 countries)**

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Update
BE 849868	A	19770624			197726	B
DE 2558812	A	19770707	DE 2558812	A	19751227	197728 E
NL 197614410	A	19770629			197728	E
JP 52083369	A	19770712			197734	E
US 4101327	A	19780718	US 1976753875	A	19761223	197840 E
FR 2400222	A	19790413			197920	E
GB 1576218	A	19801001			198040	E
CA 1088057	A	19801021			198046	E
JP 1985037456	B	19850826			198538	E
DE 2558812	C	19870430	DE 2558812	A	19751227	198717 E

Priority Applications (no., kind, date): DE 2558812 A 19751227

**Patent Details**

Number	Kind	Lan	Pg	Dwg	Filing Notes
BE 849868	A	FR			
CA 1088057	A	EN			

**Alerting Abstract BE A**

Anthrapyrazole derivs. of formula (I) are new. In (I) R' is 1-6C alkyl subst. by OH, alkoxy, alkoxy carbonyl or acyl; 7-10C aralkyl; 3-18C alkyl carbonyl, or arylsulphonyl; and R" is H, alkoxy or halogen.

Cpds. (I) are useful as photoinitiators in copying materials comprising a polymer binder, an ethylenically unsatd. polymerisable cpd. and the (I). The cpds. (I) are compatible with a wide range of base resins and have good solubility in the solvents used in the prodn. of copying materials. They do not deteriorate or crystallise on storage and have a good photoinitiating effect, e.g. in the prodn. of printing plates.

**Title Terms/Index Terms/Additional Words:** OXO; ANTHRA; PYRAZOLE; DERIVATIVE ; USEFUL; PHOTONITIATOR; POLYMERISE; PRINT; PLATE; COATING

**Class Codes**

International Classification (Main): C07D-231/54  
(Additional/Secondary): C07D-261/20, C07D-275/04, C07F-007/10, C08F-002/50 , G03C-001/68, G03F-007/10, G03G-005/07  
US Classification, Issued: 430286000, 430919000, 430920000, 522063000, 522121000, 548356500

File Segment: CPI; EngPI

DWPI Class: A89; E13; G05; G06; P83; P84

Manual Codes (CPI/A-M): A02-A09; A12-L01; A12-L02B; A12-W07C; E06-D18; E06-E05; E06-F05; G05-A; G06-D05; G06-F03D

## 公開特許公報

昭52-83369

⑩Int. Cl.  
C 07 D 231/54  
G 03 C 1/68  
G 03 F 7/02

識別記号

⑫日本分類  
16 E 36  
103 B 1  
116 A 415

庁内整理番号  
6804-44  
6906-27  
7265-27

⑬公開 昭和52年(1977)7月12日

発明の数 2  
審査請求 未請求

(全 11 頁)

⑭光開始剤として働く新規化合物及び該開始剤  
を含有する感光性複写材料

⑮特 願 昭51-160860

⑯出 願 昭51(1976)12月27日

優先権主張 ⑰1975年12月27日 ⑲西ドイツ國  
⑳P 2558812.9

㉑發明者 ヴエルナー・フ拉斯

⑩出願人

ドイツ連邦共和国ナウロート・  
エルプセンアツカ-37ヘキスト・アクチエンゲゼルシ  
ヤフトドイツ連邦共和国フランクフル  
ト・アム・マイン80

㉒代 理 人

弁護士 ローランド・ゾンデル  
ホフ 外1名

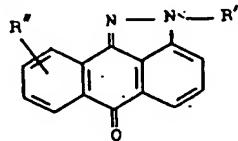
## 明細書

## 1 発明の名称

光開始剤として働く新規化合物及び該開始剤  
を含有する感光性複写材料

## 2 特許請求の範囲

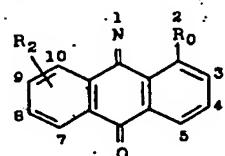
## 1. 一般式1:



[式中 R' はヒドロキシル、アルコキシ、アル  
コキシカルボニルもしくはアシルによつて置  
換された、炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基、  
炭素原子数 7 ~ 10 のアルアルキル基、炭素  
原子数 3 ~ 18 のアルキルカルボニル基もしく  
はアリールスルホニル基であり、R'' は水素  
、アルコキシ基もしくはハロゲンである]によ  
つて表わされる化合物

2. 少くとも 1 種のポリマーの結合剤、少くと  
も 1 種のエチレン系不飽和の重合可能な化合

物及び光開始剤として少くとも 1 種の多核複  
素環状窒素化合物を含有する感光性複写材料  
において、光開始剤が一般式1:



[式中 R\_0 は O、S もしくは NR\_1 を表わし、  
R\_1 は水素、炭素原子数 1 ~ 6 の飽和又は不  
飽和の非吸換アルキル基、ヒドロキシル、ア  
ルコキシ、アルコキシカルボニル、アシル、  
アシルオキシ及び/又はハロゲンによつて置  
換された、炭素原子数 1 ~ 6 の飽和又は不  
飽和のアルキル基、炭素原子数 7 ~ 10 のアル  
アルキル基もしくは炭素原子数 2 ~ 18 のア  
シル基もしくは一般式 -(CaH\_{2a}-O)\_n-CaH\_{2a}-OH  
又は -(CaH\_{2a}-O)\_n-CaH\_{2a}-OCH\_3 (a = 2 ~ 4  
、n = 1 ~ 10) のポリアルキレシオキシド  
基を表わし、R\_2 は水素、アルコキシ基、炭

素原子数1～6のアルキル基又はハロゲンを含む)の化合物であることを特徴とする感光性複写材料

3. R<sub>1</sub> が炭素原子数2～18の脂肪族カルボン酸のアシル基である、特許請求の範囲第2項記載の複写材料
4. R<sub>1</sub> が炭素原子数6～8のアリールスルホニル基である、特許請求の範囲第2項記載の複写材料
5. R<sub>1</sub> がヒドロキシ基によって置換された、炭素原子数1～6のアルキル基である、特許請求の範囲第2項記載の複写材料
6. 支持体上に感光性層の形で存在する、特許請求の範囲第2項記載の複写材料
7. 溶剤中に溶解して存在する、特許請求の範囲第2項記載の複写材料

### 3 発明の詳細な説明

本発明は、新しい部類の光重合開始剤(photoinitiator、以下光開始剤と略記)ならびにこれを用いて製造した複写材料に関する。

ベンジアントロンが光化学反応開始剤として記載されている。

多數のこれら化合物の欠点は、それらが全く特定の感光性層にのみ滴しており、他の光重合可能ないしは光架橋可能な複写材料中では完全にその効力を失なうことである。

例えば昭ドイツ特許公開公報第1495973号に引用されたヒドラゾンのような他の光開始剤は、その感光性を高めるために、適当な色素増感剤の添加を必要とする。

他の光開始剤、例えば多核キノンは、光重合に対して比較的僅かの架橋度しか惹起しないので、両端部分と両端不在部分との識別は大半の開始剤を使用するときにはじめて成功するにすぎない。

他の場合において、被写液の製造に使用される溶剤に対する光開始剤の溶解性が僅かであるかないしは多數の光開始剤は例えば結合剤及び/又は单量体、染料、可吸剤等のような、被写液中に付加的に存在する物質とは十分に相溶性

今日、複写技術において使用するような感光性複写材料は、液状でもしくは固体として支持体上に存在し、主成分として少くとも1種の結合剤、少くとも1種のエチレン系不飽和の重合可能な化合物及び少くとも1種の光開始剤を含有する。

エチレン系不飽和の重合可能な化合物とは、付加重合しうる低分子の多官能性モノマーならびに光架橋を受ける多官能不飽和の高分子化合物を表わす。

不飽和化合物の光重合もしくは光架橋のための公知光開始剤は、ヒドラゾン、メルカブト化合物、ビリリウム塩ないしはテア・ビリリウム塩、カルコン、ジベンザルケトン、芳香族ケトンないしはジケトン、アントラキノンないしはフェナントレンキノン型の多核キノン、ならびにベンジアントロン及びその誘導体である。

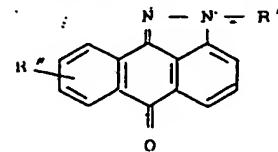
さらに、文献には例えばベンジテアゾールー及びベンジテアゾリン誘導体、キノキサリン、キナゾリン、アクリジン、フェナジン及びアザ

でない。

不十分な相溶性は、殊に複写材料が不溶的な貯蔵条件下で大きな温度変化を受けたときに、しげしげ複写材料自体にも認められる。光開始剤の溶出及び/又は晶出が生じ、このため感光性が低下する結果となり、付着がときとして著しく悪くなり、複写材料の貯蔵性が強く損なわれる。

本発明の課題は、上記の欠点を有せなかつ特に分子の開始剤作用に責任のある基と関係のない分子への単なる関与によつて、化合物の溶解性及びそれの種々の基質との相溶性を広範囲に擴張することができる、新規部類の光開始剤を提供することであつた。

本発明によれば一般式1：

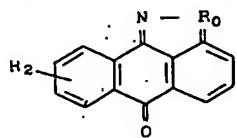


[式中 R' はヒドロキシル、アルコキシ、アルコ

キシカルボニルもしくはアシルによつて置換された、炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数7～10のアルアルキル基、炭素原子数3～18のアルキルカルボニル基もしくはアリールスルホニル基であり、R<sup>2</sup>は水素、アルコキシ基又はハロゲンである]によつて示される化合物を提案する。

ところで、その分子構造が新規光開始剤に近様である公知化合物も同様に光開始剤として有効であることが判明した。

従つて、本発明によればさらに、主成分として少くとも1種のポリマーの結合剤、少くとも1種のエチレン系不飽和の貪合可能な化合物及び光開始剤として一般式Ⅰ:



[式中 R<sub>0</sub> は O、S もしくは NR<sub>1</sub> を表わし、R<sub>1</sub> は水素、炭素原子数1～6の飽和又は不飽和の

非置換アルキル基、ヒドロキシ、アルコキシ、アルコキシカルボニル、アシル又はアシルオキシ及び/又はハロゲンによつて置換された、炭素原子数1～6の飽和又は不飽和のアルキル基、炭素原子数7～10のアルアルキル基、炭素原子数2～18のアシル基もしくは一般式:

-(CaH<sub>2a</sub>-O)<sub>n</sub>-CaH<sub>2a</sub>-OH 又は -(CaH<sub>2a</sub>-O)<sub>n</sub>-CaH<sub>2a</sub>-OCH<sub>3</sub> (a = 2～4、n = 1～10) のポリアルキレンオキシド基を表わし、R<sup>2</sup> は水素、アルコキシ基、炭素原子数1～6のアルキル基又はハロゲンを表わす]の多核複環状環状化合物少くとも1種を含有する感光性複写材料を提案する。

以上述べた基本構造に種々の置換分を有してもよい本発明による新規化合物は、良好な溶解性、高粘度の光重合体複写材料中の優れた結晶化の傾向及び種々の構成における良好な相溶性によつてすぐれている。

式Ⅰによる 6-オキソーアントラ(1,9-cd)-ピラゾール-2(6H)-型の新規光開

始剤は、母体(11<sub>1</sub>～H)からジメチルホルムアミド中で相応するエポキシドとの反応によるもしくはビリジン中で酸塩化物との反応によつて製造される。化合物は淡黄ないし暗赤色に着色していて、その吸収極大は360 mμ～450 mμの範囲内にある。

一般式Ⅰに相当する 6-オキソーアントラ(1,9-cd)-ピラゾール-2(6H)-型の詳細な化合物の例としては、R'及びR''で置換された次の化合物が挙げられる。但しR'はヒドロキシ、アルコキシ、アルコキシカルボニルもしくはアシルによつて置換された、炭素原子数1～6、特に炭素原子数2～4のアルキル基であり、この場合数1～6は置換アルキル基中に直鎖状に配列されている炭素原子の数を表わし、R''はさらに炭素原子数7～10のアルアルキル基、特にベンジルないしはトリル、及び炭素原子数3～18のアルキルカルボニル基(=アルカノイル基)。例えばプロピオニルないしステアリル、もしくはアリールスルホニル基、特

特にベンジルスルホニルないしはトリルであつてもよく、R'は7-、8-、9-又は10位、有利に10位に存在してもよく、アルコキシ基、特にメトキシないしはエトキシ、又はハロゲン、特に塩素ないしは臭素を表わす。

本発明により提案された感光性複写材料に使用しうる光開始剤は最初に記述した式Ⅰから誘導され、該式中 R<sub>0</sub> は O、S もしくは NR<sub>1</sub> を表わし、R<sub>1</sub> は水素、炭素原子数1～6、特に炭素原子数2～4の低級非置換アルキル基、ならびにヒドロキシ、アルコキシ、アルコキシカルボニル、アシルによるもしくはハロゲン、特に塩素ないしは臭素によつて置換された、炭素原子数1～6、特に炭素原子数2～4のアルキル基を表わし、数1～6は置換アルキル基中に直鎖状に配列された炭素原子の数を表わし、R<sub>1</sub> はさらにアリル基、炭素原子数7～10のアルアルキル基、特にベンジルないしはトルイル、及び炭素原子数3～18のアシル基、特にアセチルないしステアリル、ベンゾイル、メトキシ

ベンゾイル、エトキシベンゾイル、メチルベンゾイル、ベンゾスルホニルもしくはトルアリルでもよい。

吸収分 R<sub>2</sub> は 7-H、8-H、9-H 又は 1-OH；特に 1-OH 位に存在していてもよく、水素、炭素原子数 1~6 のアルキル基、特にメチルないしはエチル、アルコキシ基、特にメトキシないしはエトキシ、もしくはハロゲン、特に塩基ないしは臭素を表わす。

表 I は、式 1 による本発明により保護される型の適当な光開始剤の選択を包含する。

この表からの化合物の連続番号は、記載の実験例においてそれらが使用された光開始剤を特徴づけるために利用する。

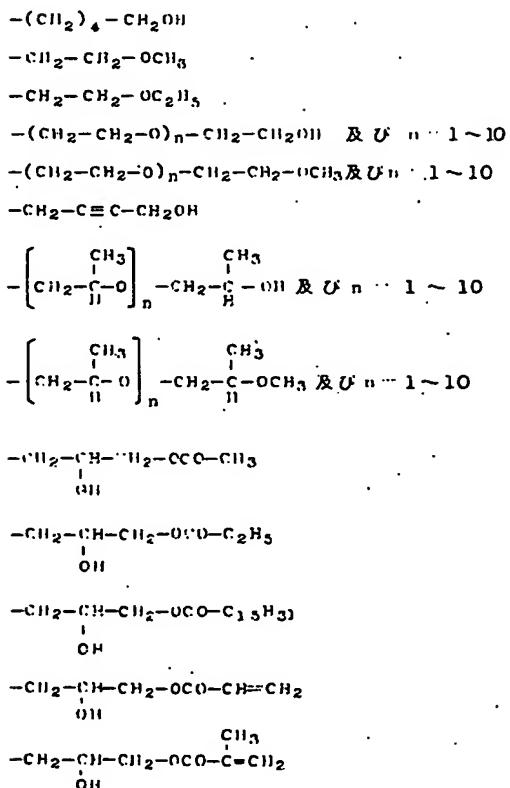
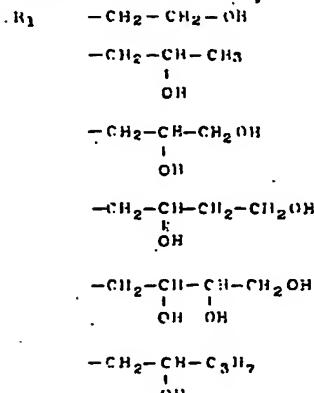
表 I

番	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	融点	N 実測値	N 計算値	S 実測値	S 計算値
1 アリル		H	110~112°	10.3	10.8		
2 n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>		H	147~149°	9.8	10.1		
3 i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>		H	151~153°	9.7	10.1		
4 ベンジル		H	183~185°	8.7	9.0		

			特許 No. 533694
5	CH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	206~208° 8.7 9.1
6	CH <sub>2</sub> CO-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	220~221° 8.2 8.3
7	CH <sub>2</sub> CH(OH)C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	146° 9.3 9.6
8	COCH <sub>3</sub>	H	213°
9	CCOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	172~173° 10.0 10.1
10	CCC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	157~158° 9.7 9.7
11	COCH <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	105~106° 7.8 8.1
12	COCH <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	H	225~228° 8.8 8.6
13	CO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> P(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	H	229~230° 8.0 7.9
14	SO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> P(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	H	184~186° 7.1 7.5 7.5 8.5
15	ベンジル	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	204~206° 7.7 7.9
16	CH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	211~212° 8.0 8.0
17	CH <sub>2</sub> -CO-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	189~190° 8.3 7.3
18	CH <sub>2</sub> CH(OH)C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	160~162° 8.1 8.3
19	COCH <sub>3</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	253~256° 8.8 9.1
20	COCH <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	229~231° 8.5 8.7
21	COCH <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	222~223° 8.1 8.4
22	COCH <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	165~166° 7.1 7.4
23	COCH <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	134~136° 7.0 7.6
24	COCH <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	229~231° 7.1 7.0

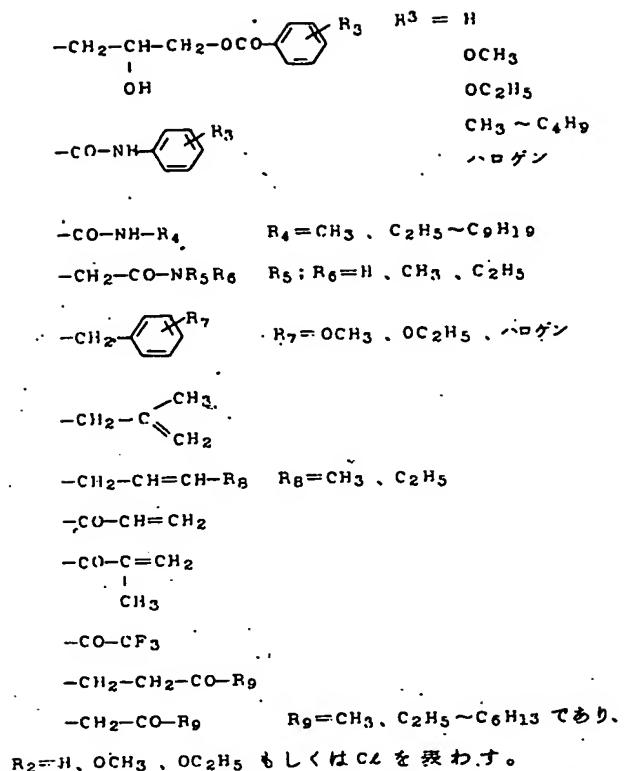
25	CH <sub>2</sub> CH(OH)C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub>	153~154°	8.6	8.6
26	CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> C <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>	165~167°	8.0	8.1
27	COCH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub>			
28	R <sub>0</sub> -O	H			
29	R <sub>0</sub> -S	H			

他の適当な光開始剤は、同様に一般式 II (R<sub>0</sub>-NH<sub>2</sub>) から説明される F 記号に列挙する化合物であり、この場合



液状及び／又は固体の重合可能な有機化合物及び上記した型の光開始剤を含有する。

モノマーとしては例えば市販のアクリル酸エステル及びメタクリル酸エステル、なかんずくジエチレンクリコール、トリマー、テトラマー及びポリエチレンクリコール、トリメチロールエタン及びトリメチロールプロパンのアクリル酸エステル及びメタクリル酸エステル、ジグリセリンジアクリレート、グアヤコールクリセリンエーテルジアクリレート、ネオベンチルクリコールジアクリレート、2,2-ジメチロールブタノール-(3)-ジアクリレート、米国特許第3261686号明細書に記載されているようなベンタエリスリットの不飽和エステル、トリメチロールプロパン、エチレンオキシド及びアクリル酸ないしはメタクリル酸からの米国特許第3380831号による反応生成物及びヒドロキシル基含有ポリエステルのアクリレートないしはメタクリレートが適当である。最後のもの及び本発明による光重合体層において使用



本発明による複写材料は主成分として結合剤、

するのに適当であるもう1つのモノマーは、例えば米国特許第2760863号及び同第300023号明細書に記載されている。

同様にして、西ドイツ特許公開公報第2064079号から公知のウレタン基含有モノマーないしは西ドイツ特許公開公報第2361041号から公知のピュレット基( $-\text{N}(\text{H})-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{N}(\text{H})-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{N}-$ )含有するモノマーが使用される。

この例挙が示すように、本発明は何らかの特殊な重合可能なモノマーの使用に限定されるものでないが、モノマーが少くとも2個のエチレン系不飽和結合を有し、付加重合しうることが有利である。数個の不飽和結合を有する高分子化合物を使用する場合には、これら化合物は单独で光架橋に利用できるかもしくは低分子モノマーと一緒に付加重合に利用できねばならない。感光性複写材料に使用するためには例えば次に列挙する不饱和化合物が適当である：

ポリビニルシンナメート及び不饱和エステルのプレポリマー、例えばジアリルイソフタレー

トのプレポリマー、もしくは西ドイツ特許公開公報第2203732号に記載されたポリマーのアリルイミドならびに米国特許第2902710号による超線状のビニリデン基を有するポリビニルアセタール。

市販のモノマーもしくは有利に自身で製造したモノマーを使用する場合、これらモノマーは普通、熱により説発される重合を阻止する抑制剤を少量(約50~100ppm)含有している。

本発明による複写材料が過酷な貯蔵条件にも不变に耐えねばならない場合には、添加される抑制剤の量を、使用されるモノマーに対して1%に高めることができる。

熱抑制剤としてはなかんずく次の化合物が適当である：

ローメトキシフェノール、ヒドロキノン、アルキル及びアルカルキル置換されたキノン及びヒドロキノン、レーブチルカテコール、ビロガロール、樹脂酸銅、ナフチルアミン、ジナフ

トール、塩化第一綱、2,6-ジヒドロチルエーテル、クレゾール、フェノチアシン、ビリジン、ニトロベンゾール及びジニトロベンゾール、カートルキノン、クロラニルならびに例えばチオニン、ブルーOのようなチアジン染料。

さらに、光重合可能な複写材料は、公知方法で1種以上の結合剤、例えば溶剤に可溶のポリアミド、ポリ酢酸ビニル、ポリメチル(メト)アクリレート、ポリビニルブチラール、セルロースエーテル又はセルロースエステル、ポリアルキレンエーテル、グリコールと二塩基性酸との複合重合体、アルカリに可溶かもしくは酸溶しないしは軟化可能のステロール／無水マレイン酸共重合体、エチレンと無水マレイン酸ないしは西ドイツ国特許公開公報第2064080号によるアルギルメタクリレートとメタクリル酸との共重合体、西ドイツ国特許公開公報第2363806号によるステロール、アルキルメタクリレート及びメタクリル酸からのターポリマー、西ドイツ国特許第2027466号

によるメチルメタクリレートとH-(アートルオールスルホニル)-カルバミン酸-(β-メタクリルオキシ)-エチルエステルからの共重合体、マレイイノート樹脂、テルペンフェノール樹脂その他を含有していてもよい。

現像はしばしば水-アルカリ性現像液を用いて実施されるので、とくにアルカリ可溶かもしくはアルカリ水溶液中で軟化可能である結合剤が使用される。このような結合剤の例はステロールと無水マレイン酸との共重合体及びアルキルメタクリレートとメタクリル酸との共重合体、ステロール、アルキルメタクリレート及びメタクリル酸からのターポリマーならびに西ドイツ国特許公開公報第2205146号に記載されたコポリマーである。

複写材料にはさらに可溶剤、付着助剤、水素供与体、酸素受容体、染料、顔料、色素形成体、UV吸収剤及び感光調節剤を添加することができる。

これら添加物の種類及び量は、本発明による

複写材料に規定された利用範囲による。この場合付加的に、添加した物質は光開始工程に必要な化学種の過大分を吸収せず、従つて実験の感光度を低下するよう配慮すべきである。

可溶剤としてはなかんずくジブチルフタレート、ジイソオクチルアジベート、硝酸エステル、アルキル及びアリール硫酸エステル、塩素化パラフィン、グリコールないしは脂肪族ポリオールが適当である。高い空気中湿度において十分ない貯蔵性を保証したい場合には、とくに水に不溶の可溶剤を使用する。

付着助剤は、感光性複写材料が、例えば光抵抗材料として使用する場合のように特別な負荷を受けるときには常に使用される。この場合、付着助剤としてはモノマー又はポリマーの有機シラン、例えば米国特許第3645722号、同第3622234号及び同第3827908号明細書に記載されているような窒素含有複素環化合物、西ドイツ国特許公開公報第2028773号による複素環状ノルカブタンならびに

西ドイツ国特許公開公報第2448821号によるメルカブトアルカン酸アニリドないしは西ドイツ国特許公開公報第2448750号によるメルカブトアルカン酸エステルが有利であることが立証された。

水素供与体としては公知方法において例えば脂肪族エーテル結合を有する物質もしくは環状タージカルボニル化合物を使用することができる。場合により、この作用は結合剤もしくは重合可能な物質が不安定な水素原子を有する場合には、これらのものに引受させることができる。

さらに、光重合可能な複写材料は、造影剤として作用するとともに感強化作用をなしうる染料及び/又は顔料を含有していてもよい。問題となる染料は例えば米国特許第3218167号及び同第3884693号明細書に記載されている。

さらに、本発明による複写材料はハーレーション防止フィルタとして役立つ紫外線吸収剤を含

有していてもよい。適当な非有色化合物は例えは西ドイツ国特許公開公報第2243182号に記載されている。

本発明の範囲内では感光性複写材料中の重要な成分の次の取扱分布が有利に選択され、この場合記載の%は全固体含量に対する重量%である：結合剤15～99%；モノマー1～75%；光開始剤0.1～10%；水素供与体0.5～10%；可塑剤0～15%；付着助剤0～15%；染料又は顔料0～30%。

本発明による感光性複写材料は、工業上溶液もしくは分散液の形で、例えは消費者が自分で例えは製部品等用、プリント配線板ないしは版板、ネーム・プレート、スクリーン印刷原板その他の製造に使用される個々の支持体上に設け、乾燥した後露光し、回数により現像するいわゆる複写ラッカーハとして使用することができる。この場合、感光性複写材料の成分は適当な溶剤に溶かす。溶剤としてはアルコール、ケトン、エステル、エーテル、アミド、炭化水素等が

適当である。この場合グリコールもしくはケトアルコールの部分エーテルが有利な溶剤であることが立証された、しかしながら溶剤の選択は結合剤の選択に十分に左右される。

本発明による感光性複写材料はことに、印刷原板、レリーフ写真、防触材、樹板、母型、スクリーン印刷板、コピー等を製造するための、支持材料上に存在する光重合可能な固体層の形で市販することができる。とくに重要な用途は、平版、凸版及び凹版印刷用の貯蔵可能なプレセンシティズド印刷原板の形成である。

支持材料の被覆は、相応する有機溶剤もしくは溶剤混合物から、しかも流しきり、スプレーもしくは浸漬によつて行なわれる。

所支持体としては例えばマグネシウム、亜鉛、銅、機械的、化学的及び電気化学的に粗面化せるアルミニウム、陽極酸化アルミニウム、鋼が適当であり、またポリエステルないしはアセテートシート、ベルロンガーゼ等も適当であつて、その表面は必要に応じ前処理されていて

もよい。この場合、支持材料は最終的な支持体として働くもしくは中間的な支持材料としてそれから感光性複写材料が加工すべき加工片上へ版板にして転写される。その厚さが数／10mmであつてもよい。厚い光重合体層の製造には、本発明による複写材料を、溶剤に溶解しないで、例えは3本ロール装置で複雑し、例えは30000～50000%で、90℃で1分間支持シート上へ水圧で圧縮することができる。

一般に、本発明による感光性複写材料は、架橋だけをエチレン系不飽和モノマーの共合によつて行なう場合には、曝光の間大気中の酸素に対して遮断するのが有利である。それというのも空気中の酸素は樹中に形成するラジカルを極めて容易に捕捉して不活性にするからである。このような遮断は簡単な方法で、例えは西ドイツ国特許公開公報第1572153号及び同第2036585号に記載されているような酸素不透過性保護層によつて行なわれる。

感光性複写材料中に光化学的架橋反応に関与

しうる高分子化合物を使用し、架橋を専らもしくは主として低分子のアクリレートもしくはアルキルアクリレートによつて行なわない場合には、このような保護層は必要でない。その理由はこの光架橋反応は酸素の存在でも所要のグラジュエーションないしは曝光部分と非曝光部分を生じるからである。

感光性複写材料を用いて製造された記録材料は、一面では適当な支持体ないしは複写紙上に回数をつくるのに役立ち、他面では印刷原板、スクリーン、防染材等としで使用されるレリーフの製造に役立つ。さらに、感光性複写材料は、表面保護剤として使用することのできる紫外線硬化性ラッカーハを調製するために使用するもしくは物理的に乾燥もしないし、化学的に乾燥により誘導される樹脂結合の形成下に架橋しない紫外線硬化性印刷インキを調製するために使用することもできる。乾燥は光化学的に、従つて特に迅速にかつ環境汚染なしに行なわれる。

印刷原板、スクリーン、防染材等は適当な記録

材料から実地で常用の方法で製造される、つまり適当な原図の下では光した後、可溶性のままの画像不在部分を適当な溶剤、例えばアルカリ水溶液で処理することによつて除去する。

現像は他の方法によつて、しかも実地において公知の、硬化せる画像部分と硬化されてない画像不在部分との間の他の物理的相違、例えば融点、粘着性、付着性、光学的透明度における相違を利用して実施することもできる。

次に実施例につき本発明を詳述する。

量の記載はすべて、別記しない限り、重量値であるものとする。

記号  $\alpha_i$  (重量部) と  $\beta_i$  (容積部) とは、相互に  $\alpha_i/\beta_i$  のような関係にある。

#### 例 1

式 1 の本発明による化合物は、下記の製造法のどれかに従つて合成することができる：

##### A 法

6-オキソーアントラ (1, 9-cd) ピラゾール 2 (6 H) (式 1, R' = H; R'' = H)

2~3℃上昇する。約20分後に沈殿物が析出しはじめる。反応混合物を3時間放置し、次にこれを氷水120.0容積部上に注ぐ。その際黄色沈殿物が析出する。

沈殿物を吸引通過し、再結晶する。

収量：1.1 重量部

融点：172~173℃ (クロルベンジールから)

$N_{\text{計算値}}$  10.15%,  $N_{\text{実測値}}$  10.0%

詳細には：A 法によつて化合物 No. 4, 5, 6, 7, 15, 16, 17, 18, 25 及び 26 を、B 法によつて化合物 No. 9, 10, 11, 14, 20, 21 及び 22 を相応する出発物質を使用して製造した。

前記に列挙した化合物を製造するために A 法又は B 法を同様に使用することができる。

#### 例 2

メチルメタクリレートとメタクリル酸とからの、平均分子量35000及び重合度86を有する共重合体 140.0 重量部、トリメチロールエ

2.5 重量部を搅拌下にジメチルホルムアミド 25.0 容積部に加熱させる。この熱湯液に  $K_2CO_3$  0.3 重量部を加える。その後 6-オキソーアントラ (1, 9-cd) ピラゾール-2 (6 H) は溶解して赤色を呈する。溶液を 7.0℃ に加热し、ジメチルホルムアミド 5.0 容積部中の 1-ブテンオキシド 1.2 重量部の溶液を滴加し、反応混合物を 4 時間 100℃ に保ち、その際暗褐色の溶液を放冷し、 $H_2O$  / 氷 120.0 容積部上に注ぐ。沈殿した固体物質を吸引し、再結晶する。

収量：1.9 重量部 = 理論値の 58%

融点：146℃ (キシロールから)

$N_{\text{計算値}}$  9.55%,  $N_{\text{実測値}}$  9.3%

##### B 法

6-オキソーアントラ (1, 9-cd) ピラゾール-2 (6 H) 120 重量部を、ビリジン 48.0 容積部に搅拌しながら溶かす。次いで 10 分間に、新しく然留したプロピオニルクロリド 7.8 重量部を滴加する、その際濃度は約

タン-トリアクリレート 140.0 重量部及びトリ-(4-(3-メチル-フエニルアミノ)-フエニル)-メチルアセテート 1.5 重量部を、エチレンクリコールモノエチルエーテル 1400.0 重量部に溶かす。

この溶液それぞれ 1.6.8 重量部に、表 1 に列挙した光開始剤 0.05 重量部を加える。溶液を、固体物が溶解するまで搅拌し、その後吸引し、ブレート式渦心機上で 100 rpm で、その表面に以気化学的相面化処理を施したアルミニウム薄板上へ張飛ばす。乾燥した膜を、水 267.0 重量部中のカルボキシメチルセルロース 2.0 重量部、酸塩 1.0 重量部、サボニン 1.0 重量部及びソルビン酸 0.12 重量部の被覆層で被覆し、乾燥し、それぞれ 2 分間、真空乾燥器中でイーストマン・コダック社の 21 段階のハーフトン板 (Kodak Photographic Tablet No. 2) の下で曝光する。該板の密度範囲は 0.15 の密度範囲で密度範囲 0.05~3.05 である。光源としては距離 72cm にある 8000W のキセノン

(フィルム材料の固有吸収)が相当する。

点光源ランプを使用する。

それから、露光した板を、水1000重量部中のメタ珪酸ナトリウム9水和物1.5重量部、ポリエチレングリコール6000'3重量部、レビュリン酸0.6重量部及び水酸化ストロンチウム0.3重量部よりなりかつpH11.9を有する現像液で30秒間画像不在部分を拭取り、次いで水で洗浄する。

被写層を上述したように処理し、ハーフトン楔の完全に写像された段階の数から調べる物質の光開始剤作用を定めることができる。この場合一般的規則「楔段階の数が大きければ大きいほど、実際の感光度はますます高くなる」があてはまる。

表Ⅱは、上記に記載した方法を用いて化合物を調べた結果をまとめたものであり、第3及び第4欄はそれぞれ完全に写像された楔段階の数ないしは丁度まだ認めうる楔段階の数を記す。相並んで存在する2つの楔段階の感光度は係数 $\sqrt{2}$ だけ異なる。楔段階0には光学密度0.05

この溶液3.5重量部宛に表Ⅰに挙げた光開始剤0.16重量部を加え、完全に溶解するまで攪拌する。

その後溶液を濾過し、プレート式遠心機で100 rpmで、機械的に粗面化したアルミニウム薄板上へもたらす。十分に乾燥した後(50°Cで15分)、感光性層を21段階のハーフトン灰色版(Kodak Photographic Step Tablets No. 2)の下で、真空複写機中で8000Wのキセノン点光源ランプを用いて2cmの距離から露光する。露光後、試料を画像不在部分を除去するために60秒間1,1,1-トリクロルエタン中に浸漬し、次いで純粋な溶剤を噴射する。

引続き、各板をフラシテンのタンポンを用いて、西ドイツ開特許公開公報第1940280号に記載されている、糊液(85%)12.0容量部、アラビヤゴム(14°Be)8.0.0容量部、沸騰水溶液(50%)0.2容量部、過酸化水素(30%)0.5容量部、水7.3容量部よりな

表Ⅱ  
化合物：実験番号：楔段階数  
完全に写像：まだ認別可能

1	1	1	4
2	2	0	2
3	3	0	2
5	4	1	3
7	5	1	5
9	6	1	6
10	7	1	4
11	8	1	5
14	9	1	5
25	10	1	4
26	11	1	4

## 例 3

2-メチル-2-メトキシベンタノン-4  
29.0重量部中のジアリルイソフタレートブレボリマー-3.6重量部及びベンタエリスリット-トリアクリレート9重量部の溶液をつくる。

る脂油で処理する。

その後、脂肪インキを拭込む。相対的感光度は、次表に掲げた楔段階数の比較から得られる。

表Ⅲ  
化合物：実験番号：楔段階数  
完全に写像：まだ認別可能

1	12	8	0
2	13	3	7
3	14	3	6
4	15	8	10
5	16	7	8
6	17	7	10
7	18	5	7
8	19	14	17
9	20	8	11
10	21	8	10
11	22	5	8
12	23	7	9
13	24	2	6

14	25	6	9
15	26	0	3
16	27	2	5
17	28	2	6
18	29	3	5
19	30	9	12
20	31	3	7
21	32	9	13
22	33	2	6
23	34	1	3
24	35	1	3
25	36	4	8
26	37	5	8
27	38	6	10
29	39	4	7

#### 例 4

それぞれ、メチルメタクリレートとメタクリル酸との、平均分子量 3500.0 及び酸価 8.6 を有する共重合体 14.0.0 重量部、ベンタエリスリットートリアクリレート 14.0.0 重量部、

ル酸との、平均分子量 4300.0 及び酸価 8.6 を有する共重合体 14.0.0 重量部、トリメテロールエタンートリブクリレート 14.0.0 重量部 及び青色アゾ染料 (2,4-ジニトロ-6-クローベンゾールジアゾニウム塩) 2-メトキシ-5-アセチルアミノ-2-シアノエチル-2-ヒドロキシエチルアニリンをカツプリングさせて得られる) 1.5 重量部をエテレングリコールモノエチルエーテル 1400.0 重量部中に含有する 5 つの溶液を用意する。

これら溶液のそれぞれに化合物 6, 7, 9, 17 ないしは 28 を加え、固形分が溶解するまで搅拌する。

溶液を濾過し、プレート式遠心機 (100 rpm) で、ガス化学的に粗面化し、陽極酸化したアルミニウム薄板上へ振飛ばす。

その後、感光性膜を、ポリビニルアルコール 3.5 重量部、硫酸ラクリルエーテルナトリウム 1.0 重量部及び水 96.5 重量部の溶液で被せし、乾燥する。その後の処理は例 1 に応じて行な

特開昭52-83369(10)  
トリー [4-(3-メチル-2-エニルアミノ)-2-エニル]-メチルアセテート 1.5 重量部をエテレングリコールモノエチルエーテル 1400.0 重量部中に含有する 3 つの溶液を用意する。

これら溶液のそれぞれに、化合物 1, 4 ないしは 9 を 7.0 重量部加える。

溶液をプレート式遠心機を用いて、ガス化学的に粗面化したアルミニウム薄板上へ振飛ばし、例 1 に記載したように、被膜層で被せし、曝光し、現像する。実験結果の評価は同様に例 1 に応じて行なう。表 IV は得られた時の結果を示す。

表 IV

化合物： 実験番号： 梱段階数  
完全に写像： まだ識別可能

1	40	1	7
4	41	3	8
9	42	1	6

#### 例 5

それぞれ、メチルメタクリレートとメタクリ

ル酸との、平均分子量 4300.0 及び酸価 8.6 を有する共重合体 14.0.0 重量部、トリメテロールエタンートリブクリレート 14.0.0 重量部 及び青色アゾ染料 (2,4-ジニトロ-6-クローベンゾールジアゾニウム塩) 2-メトキシ-5-アセチルアミノ-2-シアノエチル-2-ヒドロキシエチルアニリンをカツプリングさせて得られる) 1.5 重量部をエテレングリコールモノエチルエーテル 1400.0 重量部中に含有する 5 つの溶液を用意する。

表 V は実験結果の概要を示す。

表 V

化合物： 実験番号： 梱段階数  
完全に写像： まだ識別可能

6	43	4	7
7	44	1	3
9	45	5	6
17	46	0	2
28	47	1	3

#### 例 6

エテレン／焦水マレイン酸 1 : 1 の共重合体とアリルアミンとからの、西ドイツ特許公開公報 2203732 号の例 9 による反応生成物 4.0 重量部、ベンタエリスリットートリアクリレート 1.0 重量部及び下記に記載する光開始剤 0.09 重量部をメチルエチルケトン 57.5 重量部中に含有する 5 つの溶液をつくる。

光開始剤としては、化合物 5, 8, 19 及び 27 を使用し、比較のため光開始剤として公知

ミヒラーのケトンを使用する。

溶液を離過し、ブレート式遠心機を用いて、機械的に粗面化したアルミニウム薄板上へもたらし、乾燥する。

8000Wキセノン点光源複写機中でハーフトーン版 (Kodak Photographic Step Tablet No. 2) の下で(距離72cm) 2分間曝光した後、試料をメチルエチルケトン中に1分間浸没することにより現像する。その後、これを水で洗浄し、例2に記載したように後処理する。

相対的感光度は、表VIに掲げた楔段階数の比較から明らかである。

表 VI

化合物：実験番号：	楔段階数		
	完全に写像：	まだ識別可能	
5	48	4	8
8	49	4	7
19	50	5	7
27	51	5	8
ミヒラーのケトン	52	2	6

比較のため使用したミヒラーのケトンは、同時に試験したオキソアントラビラゾールよりも著しく低い開始活性を示す。